

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

Patent Number: JP6314823
Publication date: 1994-11-08
Inventor(s): KATO HISAYOSHI; others: 01
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP6314823
Application Number: JP19930125026 19930428
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205; H01L21/302
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a light emitting diode of a GaN compound semiconductor with high luminance and high reliability and a manufacturing method thereof.

CONSTITUTION: An i-layer on an n-layer has a double layer structure wherein a low impurity concentration iL-layer 5 and a high impurity concentration iH-layer 6 are formed. Pit (hole) parts 6a of various sizes are generated in a crystal surface of the high impurity concentration iH-layer 6. An insulation film 9 is formed in the pit part 6a by anode oxidation. Therefore, a current made to flow from an electrode 7 does not concentrate in the pit part 6a and luminance deterioration in a light emitting diode 10 based on local breakdown of the i-layer can be prevented. A light emitting diode having high luminance and high reliability can be acquired in this way.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-314823

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.³

H 0 1 L 33/00

21/205

21/302

識別記号

C 7376-4M

F 9277-4M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-125026

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 加藤 久喜

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 JF 理 1. 藤谷 修

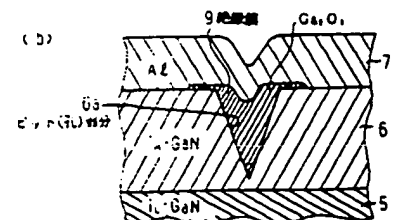
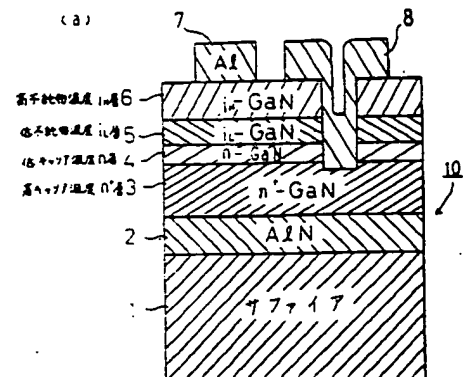
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高輝度・高信頼性を有するGaN系化合物半導体の発光ダイオード及びその製造方法を提供すること。

【構成】 n層上のi層は、低不純物濃度i_L層5と高不純物濃度i_H層6とが形成された二重層構造を有する。上記高不純物濃度i_H層6の結晶表面には大小様々なピット(孔)部分6aが生じる。このピット部分6aに陽極酸化により絶縁膜9が形成される。このため、電極7から流す電流がピット部分6aに集中することがなくなり、発光ダイオード10はi層の局所的な破壊に基づく輝度劣化が防止される。即ち、本発明の発光ダイオードは高輝度・高信頼性を有したものとなる。



R006702

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るn層と、p型不純物を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、

前記i層の結晶表面の少なくともピット(孔)部分にのみ選択的に絶縁膜を有することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 n型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るn層と、p型不純物を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法において、

前記n層及び前記i層に対する電極形成以前に、該i層の結晶表面に生じる少なくともピット(孔)部分にのみ選択的に絶縁膜を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、青色発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体を用いたものが知られている。そのGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。このようなGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、n導電型のGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体から成る高キャリア濃度n⁺層と低キャリア濃度n層と、その低キャリア濃度n層の上にp型不純物を添加したi層、具体的にはp型不純物を少量添加したi₁層(以下、低不純物濃度i₁層という)と低不純物濃度i₂層より多く添加したi₃層(以下、高不純物濃度i₃層という)とを成長させた構造をとっている(特開平3-252177号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、i層の電極を形成する前のi-GaN層は、低不純物濃度i₁層と高不純物濃度i₃層との二重層構造とされる。この二重層の成膜工程において、膜成長温度を前者では1150℃とし低不純物濃度、後者では900℃に下げてZnを入り易くし高不純物濃度を達成するようにしている。高不純物濃度i₃層面に、i層の電極を形成した発光ダイオードでは、室温連続試験(電流値:20mA)により、一部ロットで1000時間後くらいから輝度劣化が生じるという

2

問題があった。

【0004】 発明者らは、上述の問題について鋭意実験研究を重ねた結果、この現象が生じる要因を見出し、以下のように新規な構成から成るGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体の発光ダイオード及びその製造方法を提供するに至ったのである。上記要因としては、i層の結晶状態の不連続性のため、電極が形成される高不純物濃度i₃層側の表面には、通常、多角(六角)錐状のピット(孔)と呼ばれる欠陥部分が形成されることとなる。そして、i層の電極が形成される領域に多角錐状で底面の対角線が約150nm以上の大きなピット部分があると、そのピット部分では電流の集中が起こり周囲よりも多くの電流が流れる。これにより、発光ダイオードは発光強度がトータルの低くならず共にそのMIS(Metal Insulator Semiconductor)構造がピット部分から局所的に徐々に破壊されて耐久劣化による発光輝度の低下が生じるのである。

【0005】 本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、高輝度・高信頼性を有するGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体の発光ダイオード及びその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための発明の構成における第1の特徴は、n型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るn層と、p型不純物を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、前記i層の結晶表面の少なくともピット部分にのみ選択的に絶縁膜を有することである。

【0007】 又、第2の特徴は、n型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るn層と、p型不純物を添加したi型の窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$ を含む) から成るi層とを有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の製造方法において、前記n層及び前記i層に対する電極形成以前に、該i層の結晶表面に生じる少なくともピット部分にのみ選択的に絶縁膜を形成することである。

【0008】

【作用及び効果】 本発明のGa_{0.4}N_{0.6}系の化合物半導体の発光ダイオードは、i層の結晶表面の少なくともピット部分にのみ選択的に絶縁膜を有し、このピット部分に電流の集中が起こらないようにできる。このため、必要以上に素子の抵抗を増大させることなく、ピット部分への電流集中による局所的な破壊に基づく耐久劣化が防止され、高輝度・高信頼性を有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法となる。

【0009】

【実施例】 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説

3

明する。図1は、本発明に係るGa_{0.5}N_{0.5}系の化合物半導体の発光ダイオード10を示した断面図である。尚、図1(a)には発光ダイオードの多層構造断面、図1(b)にはピット部分の拡大断面を示した。発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのパッファ層2が形成されている。そのパッファ層2の上には、順に、膜厚2.2μm、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る高キャリア濃度n⁺層3と膜厚1.1μm、キャリア濃度 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4の上に膜厚1.1μm、Zn濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る低不純物濃度i_n層5及び膜厚0.2μm、Zn濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る高不純物濃度i_n層6が形成されている。そして、i_n層6に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度n⁺層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。

【0010】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は有機金属化合物気相成長法(以下、MOVPEと記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH₃とキャリアガスH₂とトリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下、TMGと記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下、TMAと記す)とシラン(SiH₄)とジエチル亜鉛(以下、DEZと記す)である。

【0011】先ず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を流速2 l/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20 l/分、NH₃を10 l/分、TMAを 1.8×10^{-5} モル/分で供給して500Åの厚さのAlNから成るパッファ層2を形成した。

【0012】次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 l/分、NH₃を10 l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、H₂で0.86ppmまで希釈したシラン(SiH₄)を200ml/分の割合で30分間供給し、膜厚2.2μm、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る高キャリア濃度n⁺層3を形成した。

【0013】続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 l/分、NH₃を10 l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分の割合で15分間供給し、膜厚1.1μm、キャリア濃度 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ のGa_{0.5}N_{0.5}から成る低キャリア濃度n層4を形成した。

【0014】次に、サファイア基板1を1150℃にして、H₂を20 l/分、NH₃を10 l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、DEZを 1.5×10^{-4} モル/分の割合で15分間供給して、膜厚1.1μmのGa_{0.5}N_{0.5}から成るZn濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の低不純物濃度i_n層5を形成した。

【0015】続いて、サファイア基板1を900℃にして、H₂を20 l/分、NH₃を10 l/分、TMGを 1.7×10^{-4} モル/分、DEZを 1.5×10^{-4} モル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2μmのGa_{0.5}N_{0.5}から成るZn濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の高不純物濃度i_n層6を形成した。このようにして、図1に示したような多層構造のウェーハが得られた。

【0016】上述の結晶成長終了後、形成された多層構造のウェーハにおける高不純物濃度i_n層6表面には、図3にその拡大断面を示したように、ピット部分6aが生じている。このピット部分6aは、高不純物濃度i_n層6表面に大小様々な現れ、前述したように多角錐状の底面の対角線が約0.5μm以上であると発光強度の劣化に大きく影響を及ぼすこととなる。この多層構造のウェーハにおけるピット部分6aを有する高不純物濃度i_n層6の周辺の一部にプラス極となる金属を蒸着する。そして、金属が蒸着されていない高不純物濃度i_n層6表面を除いて、上記多層構造のウェーハの周囲全面に絶縁物質である、例えば、アピエゾンワックスを塗布する。即ち、i_n-Ga_{0.5}N_{0.5}表面だけを露出させる。上述の実施例では、アピエゾンワックスの例を示したが、適当な治具により金属が蒸着されていない高不純物濃度i_n層6表面を除いたウェーハが電氣的に絶縁できていれば良い。そして、図4に示したように、上記多層構造のウェーハに蒸着された金属部分をプラス極、Pt電極をマイナス極とし、9wt%のH₂SO₄水溶液を電解液として用い、定電流電源に接続して閉回路から成る陽極酸化装置を構成した。上述の陽極酸化装置において、H₂SO₄水溶液を攪拌しつつ電流密度が10μA/cm²の定電流を流して陽極酸化することにより、i_n-Ga_{0.5}N_{0.5}表面のピット部分6aにガリウム酸化物を含む陽極酸化膜である絶縁膜9を形成した。尚、H₂SO₄水溶液濃度は1~20wt%、電流密度は1~100μA/cm²の範囲に設定できる。又、電解液としてはH₂SO₄水溶液の他、H₂O₂溶液などを用いることができる。又、絶縁膜9としては上述の陽極酸化によるガリウム酸化物を含む陽極酸化膜の他、電気メッキなどでピット部分6aに選択的に別の金属、例えば、アルミニウム(Al)を析出して酸化させることにより形成しても良い。

【0017】次に、図6に示したように、高不純物濃度i_n層6の上に、スパッタリングによりSiO₂層11を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO₂層11上にフォトレジスト12を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト12を高キャリア濃度n⁺層3に対する電極形成部位のフォトレジストを除去したパターンに形成した。次に、図7に示したように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO₂層11をフッ酸系エッチング液で除去した。

【0018】次に、図8に示したように、フォトレジスト12及びSiO₂層11によって覆われていない部位の

5

高不純物濃度 i_m 層6とその下の低不純物濃度 i_L 層5と低キャリア濃度 n 層と高キャリア濃度 n^+ 層3の上面一部を、真空度0.04Torr、高周波電力 $0.44W/cm^2$ 、 CCl_2F_2 ガスを10ml/分の割合で供給しドライエッチングした後、Ar でドライエッチングした。次に、図9に示したように、高不純物濃度 i_m 層6上に残っている SiO_2 層11をフッ酸で除去した。

【0019】次に、図10に示したように、真空度 8×10^{-7} Torr、試料温度 $225^\circ C$ に保持し、試料の上全面に、蒸着によりAl層13を形成した。そして、そのAl層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフィにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度 n^+ 層3及び高不純物濃度 i_m 層6に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0020】上述の製造工程の後、フォトレジスト14によって覆われていないAl層13の露出部を硝酸系エッチング液でエッチングし、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度 n^+ 層3の電極8、高不純物濃度 i_m 層6の電極7を形成した。ここで、高不純物濃度 i_m 層6のピット部分6aに形成されたガリウム酸化物を含む陽極酸化膜である絶縁膜9とその上の電極7の状態を図1(b)に示した。このようにして、図1(a)に示したMIS構造のGaN系の化合物半導体の発光ダイオードを製造することができる。尚、高キャリア濃度 n^+ 層3の電極8及び高不純物濃度 i_m 層6の電極7の金属材料としては、Alの他、Tiなどの n^+ -GaN層3とオーミック接続が可能な金属物質であれば良い。

【0021】上述したように、電極7が形成された高不純物濃度 i_m 層6に大きなピット部分6aがあっても絶縁膜9により被覆され、その部分に電流の集中が起こることはない。従って、本発明のGaN系の化合物半導体の発光ダイオードにおいては、高輝度であると共にMIS構造が局所的に徐々に破壊されて発光強度が低下することがないので高信頼性を有することとなる。又、上述の実施例ではGaNのみで記述したが、InGaAlN材料においても、ピットがあれば陽極酸化法により選択的に陽極酸化膜である絶縁膜の製作は可能であるし、電気

6

メッキ法により選択的に金属酸化物などの絶縁膜を作成することは可能である。従って、InGaAlN半導体系にも本方法は有効である。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕本発明の典型的な一実施例に係る発光ダイオードを示した構成図である。

〔図2〕同実施例に係る発光ダイオードを形成するための多層構造のウェーハを示した部分断面図である。

〔図3〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの高不純物濃度 i_m 層に生じたピット部分を示した部分拡大断面図である。

〔図4〕同実施例に係る発光ダイオードの製造に用いた陽極酸化装置を示した構成図である。

〔図5〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの高不純物濃度 i_m 層のピット部分の陽極酸化により形成された絶縁膜を示した部分拡大断面図である。

〔図6〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの製造工程を示した断面図である。

〔図7〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの製造工程を示した図6に続く断面図である。

〔図8〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの製造工程を示した図7に続く断面図である。

〔図9〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの製造工程を示した図8に続く断面図である。

〔図10〕同実施例に係る発光ダイオードの多層構造のウェーハの製造工程を示した図9に続く断面図である。

〔符号の説明〕

1…サファイア基板

2…バッファ層

3…高キャリア濃度 n^+ 層

4…低キャリア濃度 n 層

5…低不純物濃度 i_L 層

6…高不純物濃度 i_m 層

6a…ピット（孔）部分

7, 8…電極

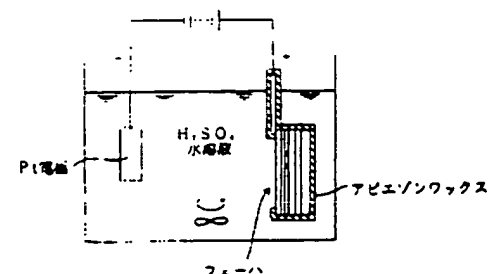
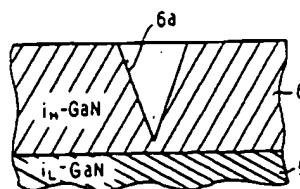
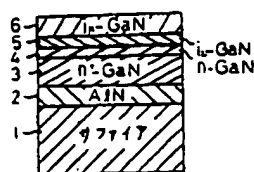
9…絶縁膜

10…発光ダイオード（窒化ガリウム系化合物半導体発光素子）

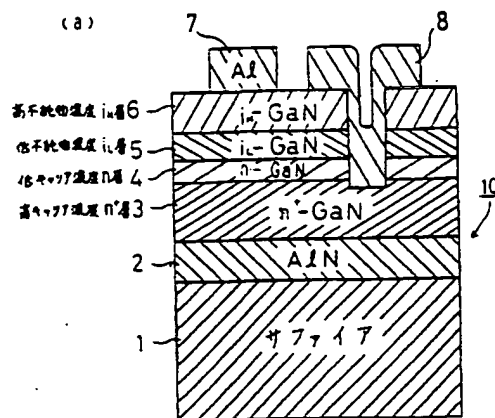
〔図2〕

〔図3〕

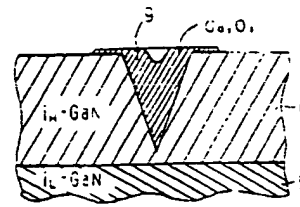
〔図4〕



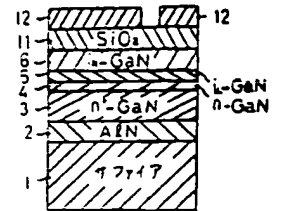
【図1】



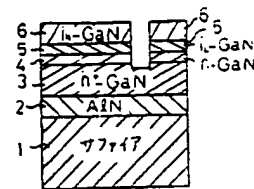
【図3】



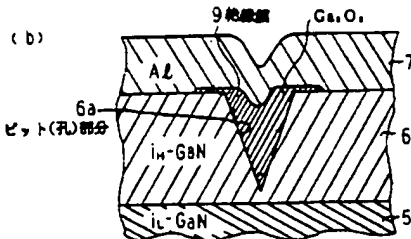
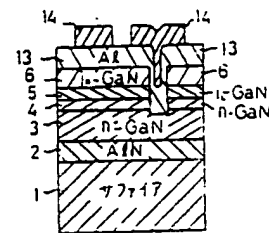
【図6】



【図9】

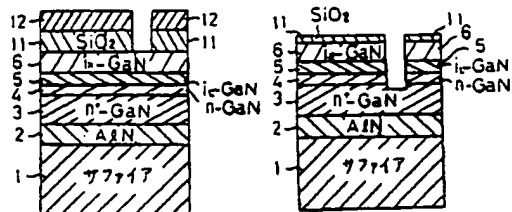


【図10】



【図7】

【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 雅文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番

地の1 株式会社豊田中央研究所内